

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **2001-126539**(43)Date of publication of application : **11.05.2001**

(51)Int.Cl.

H01B 5/14  
B32B 5/18  
B32B 7/02  
B32B 27/30  
C08J 7/04  
C08J 9/00  
C08K 3/00  
C08L101/00  
H01B 13/00

(21)Application number : **11-305969**(71)Applicant : **JAPAN GORE TEX INC**(22)Date of filing : **27.10.1999**

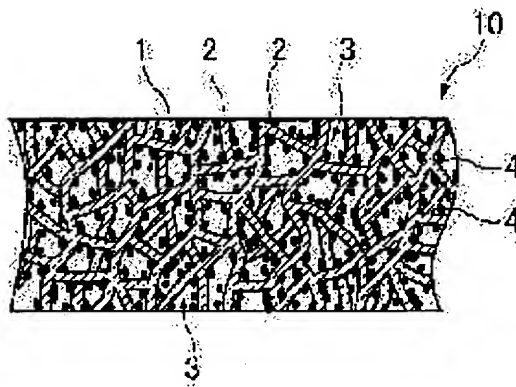
(72)Inventor : **HARA SUSUMU**  
**ABE NAOTO**  
**YAKUSHIJI SOTARO**

**(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND METHOD OF PREPARING IT**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a transparent conductive film in which a conductive layer can be formed by an applying method, and which has a large specific surface area.

**SOLUTION:** The transparent conductive film includes a communicated type porous carrier and a conductive inorganic compound carried in porous carrier. The conductive inorganic compound may be attached a surface of a backbone constituting the porous carrier, or may be filled in pores of the porous carrier. Alternatively, the conductive inorganic compound may also be carried in such a manner that a first transparent dense conductive layer is one surface of the porous carrier.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-126539

(P 2 0 0 1 - 1 2 6 5 3 9 A)

(43) 公開日 平成13年 5月11日 (2001.5.11)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H01B 5/14		H01B 5/14	A 4F006
B32B 5/18		B32B 5/18	4F074
7/02	104	7/02	104 4F100
27/30		27/30	D 4J002
C08J 7/04	CEW	C08J 7/04	CEW D 5G307

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全13頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-305969

(22) 出願日 平成11年10月27日 (1999. 10. 27)

(71) 出願人 000107387

ジャパンゴアテックス株式会社  
東京都世田谷区赤堤 1 丁目42番 5 号

(72) 発明者 原 進

東京都世田谷区赤堤 1 丁目42番 5 号 ジャ  
パンゴアテックス株式会社内

(72) 発明者 阿部 直人

東京都世田谷区赤堤 1 丁目42番 5 号 ジャ  
パンゴアテックス株式会社内

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司 (外 2 名)

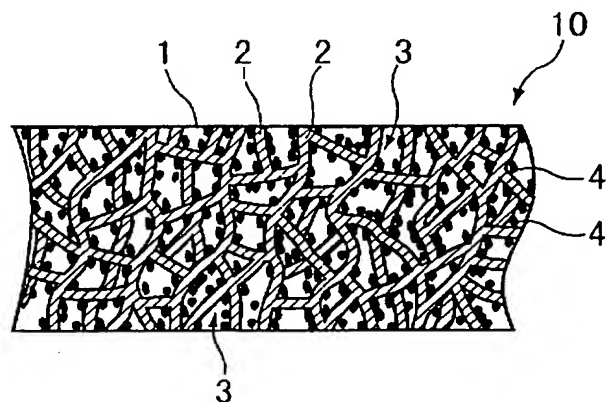
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明な導電性フィルム及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 塗布方法により導電層を形成することができ、しかも比表面積が大きく透明な導電性フィルム及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 連通型多孔質担体、及び導電性無機化合物を含む透明な導電性フィルムであって、該導電性無機化合物は、該多孔質担体に担持されている。前記導電性無機化合物は、前記連通型多孔質担体を構成する骨格表面に付着ないし該多孔質担体の空孔内に充填されることにより担持されていてもよいし、前記導電性無機化合物は、前記連通型多孔質担体の片面に、透明な第 1 緻密導電層を形成するように担持されていてもよい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 連通型多孔質担体、及び導電性無機化合物を含む透明な導電性フィルムであって、該導電性無機化合物は、該多孔質担体に担持されていることを特徴とする透明な導電性フィルム。

【請求項2】 前記導電性無機化合物は、前記連通型多孔質担体を構成する骨格表面に付着ないし該多孔質担体の空孔内に充填されることにより担持されている請求項1に記載の透明な導電性フィルム。

【請求項3】 前記導電性無機化合物は、前記連通型多孔質担体の片面に、透明な第1緻密導電層を形成するように担持されている請求項1に記載の透明な導電性フィルム。

【請求項4】 さらに支持体を含み、該支持体は、透明なフィルム基材の片面に導電性無機化合物からなる透明な第2緻密導電層が積層されてなるものであり、該第2緻密導電層上に、請求項1又は2に記載の導電性フィルムが積層されている導電性フィルム。

【請求項5】 さらに透明フィルムからなる支持体を含み、請求項3に記載の導電性フィルムは、第1緻密導電層が該支持体と接触するように積層されている透明な導電性フィルム。

【請求項6】 前記連通型多孔質担体は、厚みが30 $\mu$ m以下の高分子フィルムである請求項1～5のいずれかに記載の透明な導電性フィルム。

【請求項7】 前記導電性無機化合物は、バインダー樹脂を用いて、前記連通型多孔質担体に担持されている請求項1～6のいずれかに記載の透明な導電性フィルム。

【請求項8】 前記連通型多孔質担体は、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンである請求項1～7のいずれかに記載の導電性フィルム。

【請求項9】 前記導電性無機化合物は、インジウム・スズ酸化物、アンチモンドープ酸化スズ、フッ素ドープ酸化スズ、及び酸化亜鉛よりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～8のいずれかに記載の導電性フィルム。

【請求項10】 連通型多孔質担体の表面に、導電性物質を含有するコーティング液を塗布する工程を含む透明な導電性フィルムの製造方法。

【請求項11】 前記コーティング液は、バインダー樹脂を含んでいる請求項10に記載の導電性フィルムの製造方法。

【請求項12】 塗布後、300℃未満で乾燥する請求項10又は11に記載の導電性フィルムの製造方法。

【請求項13】 塗布後、150～300℃で焼成する請求項10又は11に記載の導電性フィルムの製造方法。

【請求項14】 塗布乾燥後、電解質溶液中で電解する

請求項12又は13に記載の導電性フィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、軽量で柔軟性を有し、且つ化学的に安定で透明な導電性フィルムに関するもので、さらに詳述すると、比表面積が大きく、しかも機能性物質を充填できるような空孔を有する透明な導電性フィルム及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、太陽電池用の電極や表示デバイス用の電極として、軽量で柔軟性を有し、且つ化学的に安定で透明な導電性フィルムの開発が進められている。例えば、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレートなどの透明高分子フィルムの表面に、インジウム・スズ酸化物（ITO）や酸化スズなどの導電性金属酸化物からなる透明な導電層を、透明なフィルム基材上に積層した透明性導電性フィルムが知られている。

【0003】ここで、透明な導電層の製造方法としては、①導電性金属酸化物をスパッタリングや真空蒸着によって基材表面に付着させる方法、②導電性金属酸化物の前駆体であるゾルを基材にコーティングし、形成されたゾル膜を乾燥した後、加熱して酸化物に変換する方法（ゾルゲル法）、前駆体を含むコーティング液を塗布した後、加熱して酸化物に変換する方法（塗布熱分解法）、③導電性化合物と高分子キャリアーを含有するコーティング液を、高分子フィルム表面に塗布し、乾燥する方法などが挙げられる。

【0004】①の方法で製造した透明性導電性フィルムとして、表面抵抗40～1000 $\Omega$ /□、光線透過率80～90%のITO層を有する透明性導電性フィルムが現在市販されている（ニューセラミックス5巻12号53ページ（1992））。スパッタリング、真空蒸着のような乾式真空プロセスを用いる方法は、緻密で高導電率の導電層を形成することができるという特徴を有しているが、大量生産方法に不適である。半連続巻き取り式スパッタリング装置を用いれば、長尺の導電性フィルムを連続的に製造することは可能であるが、この装置は高価であり、また高価な導電性物質が導電層の形成に利用される割合が他の方法と比べて低いため、コスト高の原因となる。さらに分厚い導電層を形成することが困難である。

【0005】②の方法は、①の方法と比べてコスト的に有利であり、また大量生産にも適している。しかし、この方法に属するいずれの方法も、前駆体を酸化物に変換するための加熱処理が必須となるため、ガラスのように耐熱性に優れた基材を用いる場合には適用できるが、無機物質基材に比べて一般に耐熱性が劣る高分子フィルムを基材として用いる場合には適用できない。

【0006】③の方法は、②の方法のような高温での加熱処理を必須としないので、高分子フィルム基材に高導電層を形成する方法としては好適である。また大量生産が容易であり、高価な装置も必要としない点で優れている。しかし、この方法では、実用に必要な導電性を有する導電層を形成することができない。導電層の厚みを厚くすることにより導電度を増大させることも考えられるが、コーティング液の塗布により形成できる導電層の厚みには限界がある。

【0007】また、いずれの方法も、基本的には平滑な導電層が形成されることになるため、基材の表面積と同程度の導電層しか得られず、大きな比表面積を要する触媒膜、反応膜などに用いることができるような透明な導電性フィルムを製造することはできない。さらに、近年導電フィルムに、導電性を損なうことなく、別の機能を付与しようとする要求もあり、このような要求に応えることができる導電フィルムの開発が求められている。

【0008】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、塗布方法により導電層を形成することができ、しかも比表面積が大きく透明な導電性フィルム及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の透明な導電性フィルムは、連通型多孔質担体、及び導電性無機化合物を含む透明な導電性フィルムであって、該導電性無機化合物は、該多孔質担体に担持されていることを特徴とする。

【0010】前記導電性無機化合物は、前記連通型多孔質担体を構成する骨格表面に付着ないし該多孔質担体の空孔内に充填されることにより担持されていてもよいし（第1の態様）、前記導電性無機化合物は、前記連通型多孔質担体の片面に、透明な第1緻密導電層を形成するように担持されていてもよい（第2の態様）。

【0011】本発明の透明な導電性フィルムは、さらに支持体を含んでいてもよい。導電性無機物質の担持が第1の態様の場合には、該支持体は、透明なフィルム基材の片面に導電性無機化合物からなる透明な第2緻密導電層が積層されてなるものであり、該第2緻密導電層上に、第1の態様の導電性フィルムが積層されていることが好ましい。導電性無機物質の担持が第2の態様の場合には、支持体が透明性フィルムであって、第2の態様の導電性フィルムは、第1緻密導電層が該支持体と接触するように積層されていることが好ましい。

【0012】前記連通型多孔質担体は、厚みが30 $\mu$ m以下の高分子フィルムであることが好ましい。特に前記連通型多孔質担体は、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンであることが好ましい。

【0013】前記導電性無機化合物は、インジウム・スズ酸化物、アンチモンドープ酸化スズ、フッ素ドーパ

化スズ、及び酸化亜鉛よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、これらの前記導電性無機化合物は、バインダー樹脂を用いて、前記連通型多孔質担体に担持されていてもよい。

【0014】本発明の導電性フィルムの製造方法は、連通型多孔質担体の表面に、導電性物質を含有するコーティング液を塗布する工程を含むことを特徴とする。前記コーティング液は、バインダー樹脂を含んでいてもよい。

【0015】塗布後、300℃未満で乾燥してもよいし、150～300℃で焼成してもよい。また、塗布乾燥後、電解質溶液中で電解してもよい。

【0016】

【発明の実施の形態】〔導電性フィルム〕本発明の導電性フィルムは、連通型多孔質担体、及び導電性無機化合物を含む透明な導電性フィルムであって、該導電性無機化合物が、該多孔質担体に担持されていることを特徴とするもので、第1の実施形態は、図1のような構成を有している。

【0017】図1に示す導電性フィルム10は、連通型多孔質担体1を構成する骨格2の表面に導電性無機化合物4が付着ないし連通型多孔質担体1の空孔3内に導電性無機化合物4が充填されている。

【0018】上記連通型多孔質担体1は、外部に連通する空孔を有する多孔質の高分子フィルムである。具体的には、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン（ePTFE）、酢酸セルロース、多孔質ポリスチレン、多孔質ポリエチレン等の高分子フィルムが用いられる。これらのうち、化学的安定性（特に耐熱性、耐薬品性）、電気化学的安定性に優れるという点から、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン（ePTFE）が好ましく用いられる。化学的、電気化学的安定性に優れる多孔質担体は、電極などの最終使用用途の上で優れているだけでなく、後述するように、製造方法の過程においても、焼成、電解といった後処理を行なうことができるからである。

【0019】ここで、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン（ePTFE）とは、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のファインパウダーを成形助剤と混合することにより得られるペーストの成形体から、成形助剤を除去した後あるいは除去せずに、高温高速度で延伸、さらに必要に応じて焼成することにより得られるもので、一軸延伸の場合、フィルム骨格2を構成するフィブリルが延伸方向に配向するとともに、フィブリル間が空孔3となった繊維質構造となっている。また、二軸延伸の場合には、フィルムの骨格2を構成するフィブリルが放射状に広がり、フィブリルで画された空孔3が多数存在するクモの巣状の繊維質構造となっている。

【0020】多孔質担体1の厚みは30 $\mu$ m以下であることが好ましい。多孔質担体である多孔質高分子フィル

ムは、分厚くなるほど光線透過率が低下するため、30  $\mu\text{m}$ を越えると、透明な導電性フィルムを得ることが困難だからである。従って、透明性を上げるためには、厚み10  $\mu\text{m}$ 以下の多孔質担体を用いることがより好ましい。ここで、本発明で要求する透明度とは、乾燥状態の導電性フィルムで、550 nmにおける光線透過率が40%以上をいう。湿潤状態とすることにより透明度が上昇し、また後述するようにバインダー樹脂を含有することによりさらに透過率を増大させることができる。よって、導電性フィルムの用途にもよるが、乾燥状態でこの程度の透過率を有すれば、透明な導電性フィルムとしての役割を果たすことができる。尚、多孔質担体である多孔質高分子フィルムの厚みの下限は、0.02  $\mu\text{m}$ 未満のフィルムは製造上困難であるという理由から、0.02  $\mu\text{m}$ 程度である。

【0021】連通型多孔質担体1の空孔率、空孔の大きさは、導電性無機化合物4の大きさ等に応じて適宜選択すればよいが、ePTFEの場合、空孔率20~98%程度が好ましく、空孔の大きさは、最大孔径が0.2~6.5  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。ここで、空孔率(%)は、下式から求められる。式中、真比重とあるのは、連通型多孔質担体を構成する材料の真の比重であり、例えばePTFEの場合はポリテトラフルオロエチレンの比重である2.2となる。

空孔率 = (真比重 - 見かけの比重) ÷ 真比重 × 100

空孔の最大径は、下式に示すバブルポイントで求められた値である。式中、B.P.は膜の上面に2-プロパノールを注ぎ、下面から空気を圧入したときに連続した気泡が発生するときの圧力である。

最大孔径 = 0.65 ÷ B.P.

【0022】導電性無機化合物4は、透明な導電層を形成できる無機化合物であればよく、スズドープ酸化インジウムに該当するインジウム・スズ酸化物(ITO)、フッ素ドープ酸化スズ(FTO)、アンチモンドープ酸化スズ(ATO)、酸化亜鉛などを用いることができる。第1の実施形態である導電性フィルム10では、このような導電性無機化合物4は、多孔質担体1の骨格2の表面に付着しないしは空孔3に充填されている。従って、導電性無機化合物4は、多孔質担体1内に均一に含浸されるような大きさであることが好ましく、具体的には、多孔質担体1の種類、平均空孔径にもよるが、平均粒径5~100 nm程度の超微粒子を用いることが好ましい。

【0023】尚、導電性無機化合物4の担持に関しては、担持される導電性無機化合物4の大きさ、形状、多孔質担体1の空孔3の大きさ、材質等により、バインダーがなくても、骨格2の表面に付着したり、空孔3内に保持されることが可能であるが、バインダーを使用することによって、より強固に担持される。また、多孔質担体1内にバインダーを含有することにより、より光線透

過度が増大して、透明性が向上する効果もある。さらに、後述するように、支持体に積層する場合には、バインダーが支持体と導電性フィルム10との接着性の向上にも寄与できる。一方、バインダーを用いる場合、バインダーの量によっては、多孔質担体の空孔3がバインダーで充填されてしまう場合がある。本発明の導電性フィルムは、空孔3がバインダーで充填されている導電性フィルムを排除するものではない。但し、導電率は、バインダーの量が増大するのに従って低下するので、導電率の観点から、バインダー量は、光線透過率を上げるのに必要な量、導電性無機化合物の担持に必要な量程度とすることが好ましい。

【0024】第1の実施形態では、導電性無機化合物4の担持は、多孔質担体1の骨格2の表面に付着しないしは空孔3に充填されていたが、本発明の導電性フィルムの担持はかかる態様に限定されない。次に、第2の実施形態を、図2に基づいて説明する。

【0025】図2に示す導電性フィルム11は、連通型多孔質担体1の片面に、導電性無機化合物4'からなる第1緻密導電層5を形成するように、導電性無機化合物4'が担持されている。

【0026】多孔質担体1としては、第1発明で例示した多孔質担体を用いることができる。

【0027】導電性無機化合物4'は、透明な導電層を形成できる化合物であって、第1発明で例示したような導電性無機化合物を用いることができる。導電性無機化合物4'としては、粒子状、楕円系状、針状、繊維状などの形状を有するものを用いることができるが、長径(繊維状、針状であれば長さに相当)が、空孔3の平均径よりも大きい導電性無機化合物4'を含むことが好ましい。このような無機化合物4'は空孔3の径よりも大きい長径を有することに基づいて、多孔質担体1の内部奥深くにまで侵入することが困難である。このため、多孔質担体1の表面における無機化合物4'の存在密度が大きくなり、第1緻密導電層5を形成する。従って、比較的小さな径を有する無機化合物4'は、骨格2の表面に付着しないし比較的大きな径を有する空孔3内に保持されるようにして担持されているが、第1緻密導電層5が形成されている面から多孔質担体1の内部に奥深く進むにつれて、無機化合物4'の存在密度が減少している。

【0028】第2の実施形態の導電性フィルム11には、さらにバインダーが含まれていてもよい。第1の実施形態の導電フィルム10の場合と同様に、バインダーは、導電性無機化合物4'と多孔質担体1との担持強度の向上、光線透過率の向上に役立つからである。但し、バインダーがなくても、導電性無機化合物4'はその形状から互いに絡み合うことにより、あるいは多孔質担体1の骨格2に係合することによって、担持されることができる。また、後述するように、焼成や電解を行なうことにより、導電性無機化合物4'同士、さらには多孔質

担体1に密着するようになり、バインダーがなくても必要な担持強度を確保することが可能だからである。

【0029】以上のような構成を有する本発明の導電性フィルムは、そのまま単独で用いてもよいが、取り扱い性の観点から、支持体に積層して用いることが好ましい。

【0030】〔支持体付き導電性フィルム〕上記第1の実施形態及び第2の実施形態の導電性フィルムを支持体に積層して用いる場合（以下、支持体に積層されていない導電性フィルムと支持体に積層されている導電性フィルムを区別する場合には、支持体に積層されている導電性フィルムを「支持体付き導電性フィルム」という）、支持体付き導電性フィルムとしての用途、積層される導電性フィルムの種類に応じて、支持体は適宜選択される。

【0031】例えば、第1の実施形態の導電性フィルム10を支持体に積層する場合、図3に示すような支持体付き導電性フィルムとすることが好ましい。

【0032】図3に示す支持体付き導電性フィルム20は、透明なフィルム基材12aとこのフィルム基材12a上に形成された第2緻密導電層12bとからなる支持体12を用いたもので、第1の実施形態の導電性フィルム10が第2緻密導電層12b上に積層されている。

【0033】支持体12のフィルム基材12aは、本発明の透明な導電性フィルムの透明性、軽量性、柔軟性を損なわないものであればよい。具体的には、透明な高分子フィルムであればよい。例えば、ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリカーボネートフィルムなどが挙げられる。基材フィルム12aの厚みは、用途に応じた光線透過率を満足する範囲内であれば、要求される強度、取り扱い性、柔軟性に応じて適宜選択できる。

【0034】支持体12の第2緻密導電層12bは、透明な導電層を形成することができる導電性無機化合物からなる層である。第2緻密導電層12bを構成するのに用いられる導電性無機化合物としては、導電性フィルム10に用いられる導電性無機化合物、すなわちインジウム・スズ酸化物（ITO）、フッ素ドープ酸化スズ（FTO）、アンチモンドープ酸化スズ（ATO）、酸化亜鉛などを用いることができる。この緻密導電層12bは、スパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着などにより形成され、厚み0.01~0.5μmである。この第2緻密導電層12bは、支持体付き導電性フィルムにおいて集電体の役目を果たすもので、その役割からはこの程度の厚みで十分であり、スパッタリング法等では1μm以上の導電層を形成することが困難だからである。

【0035】次に、第2実施形態の導電性フィルム11を用いた場合に好適な支持体付き導電性フィルムを、図4に基づいて説明する。

【0036】図4に示す支持体付き導電性フィルム21は、透明な高分子フィルムである支持体13の片面に、第2の実施形態である導電性フィルム11を、第1緻密導電層5が支持体13側となるように積層したものである。

【0037】支持体13としては、本発明の透明な導電性フィルムの透明性、軽量性、柔軟性を損なわない透明な高分子フィルムであればよく、具体的には、図3に示す支持体付き導電性フィルムのフィルム基材12aで用いられる高分子フィルムを用いることができ、その厚み、材質等は、用途、要求される強度、取り扱い性、柔軟性に応じて適宜選択すればよい。

【0038】第1緻密導電層5を支持体13上に積層するように導電性フィルムを積層することにより、多孔質担体1の空孔3が外部に連通することとなり、比表面積の増大を達成することができ、さらには空孔3に機能性物質を充填することが可能となる。

【0039】以上のような構成を有する本発明の導電性フィルム10、11、20、21は、いずれも従来の方法で製造される導電性フィルムに含まれる導電性無機化合物の量よりも多い量の導電性無機化合物を含有することができ、従来の方法で製造される導電性フィルムと比べて分厚い導電層を有している。すなわち、スパッタリング等の方法で基材表面に導電層を形成する方法が2次元的な広がりしかもたないのに対して多孔質担体1の厚みに応じた導電層が得られる。また、導電性無機化合物4、4'は、多孔質担体1の内部にまで含浸され（導電性フィルム10の場合）、多孔質担体1の内部に無機化合物が係合（導電性フィルム11の場合）することにより、従来の塗布方法で作製される導電フィルムよりも導電性無機化合物が安定して担持されているので、導電性が安定している。さらに、空孔3がバインダー等の充填により閉塞されていない場合には、比表面積が大きな導電性フィルムを得ることができる。そして、本発明の導電性フィルムは、乾燥状態で、550nmにおける光線透過率が40%以上であるが、フィルムに含有されるバインダー量を調整することにより、あるいは、湿潤状態で使用することにより、光線透過率を80%程度にまで増大させることができる。

【0040】外部に連通する空孔を有する多孔質構造を有しているので、導電性フィルム（空孔3）に機能性物質を充填、含浸させることができる。

【0041】従って、本発明の導電性フィルム10、11、20、21は、小型軽量で、柔軟性、透明性を要するもの、且つ比表面積が大きいことが要求されるもの、たとえば、薄膜複合回路、表示デバイス（EL、ECD、LCD）用透明電極、タッチパネル用透明電極、センサー、帯電防止膜、電磁波遮蔽膜、面状発熱体、熱線遮蔽・反射膜などに用いることができる。

【0042】さらに、多孔質担体1の多孔質構造が維持



されている場合、空孔 3 に機能性物質を充填して、種々の機能を付与することができ、本発明の導電性フィルムの用途はさらに広がる。例えば、酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ ) やピオロゲン色素、ポリアニリンなどの無機又は有機のエレクトロクロミック材料を充填させた場合には、エレクトロクロミック素子として用いることができる。鉄ポルフィリンのように気体を配位する化合物を充填させた場合には、ガスセンサとして使用することができる。さらに、酸化チタン、酸化亜鉛などの半導体粒子を充填した場合には、湿式太陽電池に用いる光電変換素子や光触媒活性を有する膜として使用することができる。また、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性高分子を充填することにより、pH センサ、ガスセンサとして使用することができる。液晶を充填させた場合には、液晶表示材料とすることができ、ペリレン、アルミニウム 8-キノリノール錯体 ( $\text{Alq}_3$ ) などの電界発光材料を充填することにより、電界発光素子とすることができる。またさらに、酵素を充填することにより、バイオセンサ、バイオ素子とすることができ、白金微粒子を充填させた場合には電極触媒膜に用いることができる。

【0043】これらのうち、本発明の導電性フィルムは透光性を有し、比表面積が大きいことから、光電変換素子や光触媒活性膜の用途に特に有用である。

【0044】また、遮蔽板では厚膜ほど好適であるので、多孔質担体の厚みが大きく、さらに比表面積が大きいほど、遮蔽効果が大きい。

【0045】〔導電性フィルムの製造方法〕次に、本発明の導電性フィルムの製造方法について説明する。

【0046】本発明の導電性フィルムの製造方法は、連通型多孔質担体 1 に、導電性無機化合物 4、4' を含有するコーティング液を塗布する工程を含むことを特徴とする。つまり、本発明の製造方法は、導電性無機化合物を含有するコーティング液を塗布する方法を基本としているが、多孔質担体を用いているので、従来の平滑な担体の表面に導電層を形成する場合と異なり、より多量の導電性無機化合物を担持させることができるので、塗布方法であっても、実用に必要な導電性を有する導電性フィルムを製造することができる。

【0047】上記連通型多孔質担体としては、本発明の導電性フィルムで述べた多孔質担体が用いられる。

【0048】上記コーティング液は、導電性無機化合物を溶剤中に分散させて得られるものである。コーティング液は、さらに、バインダー樹脂を含有していることが好ましい。バインダーを含有することにより、導電性無機化合物粒子 4、4' を強固に多孔質担体 1 の骨格 2 に付着させることができ、導電性をより安定させることができる。また、バインダーを適量添加することにより多孔質担体の透明度を増加させるという効果もある。さらに、空孔 3 が閉塞する程度の量のバインダー樹脂を空

孔 3 に充填すれば、導電性無機化合物を内部に含有する多孔質でない導電性フィルムが得られる。また更に、後述するように、導電性フィルムを支持体に積層して用いる場合、支持体との接着性を高める働きもある。

【0049】コーティング液に含まれる導電性無機化合物としては、得ようとする導電性フィルムの種類に応じて選択すればよい。図 1 に示すような導電性フィルム 10 を得たい場合には、多孔質担体 1 の空孔の大きさより小さい粒径を有する導電性無機化合物 4 を使用し、図 2 に示すような導電性フィルム 11 を得たい場合には、多孔質担体 1 の平均空孔径よりも大きい長径を有する導電性無機化合物 4' を使用すればよい。

【0050】上記コーティング液に用いられる溶剤としては、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；フッ素樹脂溶液；2-ブタノンなどのケトン類；トルエンなどの芳香族炭化水素が挙げられる。多孔質担体の種類、作業性などに応じて適宜選択すればよい。バインダー樹脂としては、ブチラール樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂などが挙げられ、多孔性フィルムの種類に応じて、濡れ性の良好なバインダー樹脂を適宜選択すればよい。尚、このようなバインダー樹脂は、コーティング液に含有させておくことが好ましいが、コーティング液には含有させないで、導電性無機化合物を含有するコーティング液を塗布した後、バインダー樹脂だけを別にフィルムに塗布含浸させてもよい。

【0051】塗布方法としては、ローラコーティング法、スプレー法、浸漬法などが挙げられる。図 1 に示す導電性フィルム 10 を製造する場合、いずれの塗布方法であってもよいが、図 2 に示す導電性フィルム 11 を製造する場合、ローラコーティング法又はスプレー法で塗布することが好ましい。

【0052】塗布後、乾燥して溶剤を揮発させる。乾燥温度は、溶剤を揮発させることができる温度であればよく、多孔質担体の耐熱性及び生産性（乾燥時間）、溶剤の種類に応じて適宜選択すればよい。従って、耐熱性に優れた高分子フィルムを用いる場合には、迅速に乾燥するために、100℃以上の高温に加熱、300℃未満で乾燥することが好ましく、低級アルコールのように揮発性の高い溶剤を用いている場合には、室温で乾燥することもできる。一方、多孔質担体の耐熱性に問題がない場合、例えば、多孔質担体として、ePTFEのように耐熱性に優れた多孔質担体を用いる場合には、乾燥処理を行なった後、または乾燥処理を省いて150℃以上で焼成することが好ましい。特に、第2の実施形態の導電性フィルム 11 の場合、焼成により導電性無機化合物が焼き固められ、第1緻密導電層の緻密度が向上し、導電性を増大する効果があるからである。焼成温度の上限は、300℃である。導電性無機化合物 4' 同士を焼き固めるためには300℃で十分であり、多孔質担体に及ぼす影響を考慮すれば、これ以上の高温加熱は好ましくない

からである。

【0053】また、乾燥後（焼成後）、電解液中で電解してもよい。これにより、さらに導電性を向上させることができる。電解方法としては、定電流法、定電位法、電位掃引法などのいずれの方法を採用してもよい。また、電解液としては、有機支持電解質を含有する溶液が好ましく、具体的にはアセトニトリル、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフランなどを用いることができる。

【0054】尚、支持体付き導電性フィルムを製造する場合、上記本発明の製造方法に基づいて、支持体無しの導電性フィルム10、11を作成した後、この導電性フィルム10、11を支持体12または支持体13に積層してもよいが、以下の方法で製造することが好ましい。

【0055】図3に示す支持体付き導電性フィルム20を作製する場合、まず、多孔質担体を支持体12の第2緻密導電層12b上に載置し、かかる状態で、コーティング液を塗布することが好ましい。このような方法は、塗装作業性の点で優れているだけでなく、特にコーティング液にバインダー樹脂が含まれている場合には、バインダー樹脂が多孔質担体1と第2緻密導電層12bとの接着強度の向上にも寄与するからである。

【0056】一方、図4に示す導電性フィルム21を製造する場合には、まず支持体なしの導電性フィルム11を作成してから、支持体13上に積層する必要がある。この場合、支持体13と導電性フィルム11の接着強度を確保するために、バインダーで両者を接着する方法もあるが、コーティング液を塗布した後、半乾燥状態で支持体13に積層し、かかる状態で乾燥を終了する、あるいは焼成することが好ましい。

【0057】以上のように、本発明の製造方法によれば、導電性粒子を含有するコーティング液を塗布し、乾燥するだけで透明な導電性フィルムを製造することができる。すなわち、ゾルゲル法のように、前駆体を塗布して高温の熱処理により導電性物質に変換する必要がないので、導電性無機化合物の担体として、高分子フィルムを用いることができる。高分子フィルムを基材として用いることにより、軽量で、柔軟な導電性体を形成することができる。

【0058】

【実施例】はじめに、下記実施例で用いた測定方法について、説明する。

【0059】〔測定方法〕

①光線透過度(%)

複合膜の光線透過率は株式会社島津製作所の紫外可視分光光度計UV-240を用いて測定し、550nmでの光線透過率(%)で評価した。550nmは可視光線の黄緑色の波長に該当し、このときの光線透過率が高いほど、透明度が高いことを意味する。

②表面抵抗率( $\Omega/\square$ )及び導電率(S/cm)

三菱化学株式会社の低抵抗率計ロレスターGPを用いて四探針法で測定した。

③導電性フィルムの性状

株式会社日立製作所の走査型電子顕微鏡S-3500Nにより観察した。

④膜厚( $\mu\text{m}$ )

株式会社ミットヨ製デジマチックマイクロメータNo. 293-421-20を用いて測定した。

【0060】〔第1の実施形態の導電性フィルムの製造〕

実施例1：イオンプレーティングによりインジウム・スズ酸化物(ITO)からなる第2緻密導電層が形成された支持体として、王子トービ株式会社の透明導電性フィルムOTEC-110B-125N( $1.1 \times 10^1 \Omega/\square$ , 550nmでの透過率73%)を用いた。

【0061】住友金属鉱山株式会社製ITO-M6(アルコール系溶媒に、インジウム・スズ酸化物(ITO)超微粒子を分散させたインク)に、和光純薬工業株式会社ポリビニルブチラール2000(平均重合度1900~2100)を $1\text{g}/\text{dm}^3$ の濃度になるように加えて、コーティング液を調製した。

【0062】多孔質担体として、膜厚約 $2\mu\text{m}$ 、空孔率70%、最大孔径 $1.1\mu\text{m}$ の延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン(ePTFE)膜を使用し、この多孔質担体を上記支持体の第2緻密導電層上に載置し、次いで、ePTFE膜の表面に、調製したコーティング液をガラス棒で塗布した。塗布後、真空乾燥機で $150^\circ\text{C}$ 、20分間乾燥して、支持体付き導電性フィルムを得た。

【0063】得られた導電層フィルムの光線透過率及び表面抵抗率を測定し、さらに流動パラフィンで濡らした状態での光線透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0064】また、導電性フィルムの様子を電子顕微鏡で観察すると、図5の写真のようになっていた。多孔質状態が維持されていることがわかる。

【0065】実施例2：実施例1と同じ支持体、多孔質担体を用いた。

【0066】コーティング液のポリビニルブチラールの濃度を $20\text{g}/\text{dm}^3$ に変更した以外は実施例1と同様に調製した導電性コーティング液を用いて、実施例1と同様にして、支持体付き導電性フィルムを製造した。

【0067】作製した導電性フィルムの表面抵抗率及び光線透過率を測定し、さらに流動パラフィンで濡らした状態の光線透過率を測定した。測定結果を表1に示す。

【0068】また、導電性フィルムの様子を電子顕微鏡で観察した結果、図6の写真のようになっていた。つまり、空孔内にバインダー樹脂が充填されていたことが確認された。

【0069】実施例3：コーティング液のポリビニルブチラールの濃度を $30\text{g}/\text{dm}^3$ に変更した以外は、実施例1と同様にして、支持体付き導電性フィルムを作製



した。作製した導電性フィルムの光線透過率は測定できたが、表面抵抗率は抵抗が大きすぎて測定できなかった。測定結果を表1に示す。

【0070】実施例4：支持体として、イオンブレイティングによりITOからなる第2緻密導電層が形成された王子トービ株式会社の透明導電性フィルムOTEC-230A-125N ( $1.6 \times 10^1 \Omega/\square$ 、 $550 \text{ nm}$ での透過率82%)を用いた。

【0071】コーティング液として、実施例2と同じ組成を有するコーティング液を用いた。

【0072】その他は、実施例1と同様にして、支持体付き導電性フィルムを作製し、表面抵抗率及び光線透過

率を測定した。結果を表1に示す。

【0073】実施例5：多孔質担体として、膜厚 $5 \mu\text{m}$ のePTFE膜を用いた。これに、実施例1で調製したコーティング液を、スプレーを用いて塗布した後、 $150^\circ\text{C}$ 、20分で真空乾燥することにより、支持体のない導電性フィルムを作製した。作製した導電性フィルムの膜厚は $9 \mu\text{m}$ であった。

【0074】作製した導電性フィルムの表面抵抗率は $1.4 \times 10^1 \Omega/\square$ であり、導電率は $8.5 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ であった。

【0075】

【表1】

実施例 No.	1	2	3	4	5
支持体	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	125	125	125	—
	光線透過率 (%)	73	73	73	82
	表面抵抗率 ( $\Omega/\square$ )	$1.1 \times 10^1$	$1.1 \times 10^1$	$1.1 \times 10^1$	$1.6 \times 10^2$
多孔質担体	厚み ( $\mu\text{m}$ )	2	2	2	2
コーティング液	バインダ樹脂 ( $\text{g/dm}^3$ )	1	20	30	20
導電性フィルムの物性	表面抵抗率	$9.8 \times 10^0$	$1.0 \times 10^1$	測定不可	$1.6 \times 10^2$
	光線透過率 (%)	56	64	67	64
	湿潤状態での光線透過率 (%)	63	70	69	69

【0076】実施例1～3から、コーティング液に含有させるバインダー樹脂量が増えるに従って、光線透過率が増大し、透明性が向上していることがわかる。一方、バインダー量の増大により、表面抵抗率が大きくなっていることがわかる。

【0077】また、実施例1～4から、いずれも湿潤状態では、乾燥状態よりも光線透過率が増大し、透明性が増大していることがわかる。

【0078】実施例5から、第2緻密導電層がなくても、バインダー樹脂量を調整して表面抵抗率を小さくすることにより、多孔質担体に担持される導電性無機化合物だけで、電極としての要求を満足できる程度の導電率を有する導電性フィルムを製造できることがわかる。

【0079】〔第2の実施形態の導電性フィルムの製造〕

実施例6：ポリビニルブチラール3g及び住友金属鉱山株式会社の針状ITO粉末 (SCP-Xで長径 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ ) 5gを、 $100 \text{ cm}^3$ のエタノールに加えて攪拌し、コーティング液を調製した。

【0080】多孔質担体として、膜厚 $5 \mu\text{m}$ 、空孔率70%、最大孔径 $1.1 \mu\text{m}$ の延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン (ePTFE) 膜を用いた。

【0081】多孔質担体に、上記コーティング液を、ガラス棒を用いて塗布した後、 $150^\circ\text{C}$ で真空乾燥して、

図2に示すような導電性フィルムを作製した。

【0082】作製した導電性フィルムの厚み、表面抵抗率、導電率を測定した。結果を表2に示す。

【0083】次いで、この導電性フィルムを、 $0.2 \text{ mol/dm}^3$ のテトラフルオロ硼酸テトラブチルアンモニウム ( $\text{TBAF}_4$ ) のアセトニトリル溶液に浸し、対極に白金網、参照極に銀・塩化銀電極を用いて、電流密度 $1.9 \text{ mA/cm}^2$ で5分間定電流電解した。電解後のフィルムの厚み、表面抵抗率および導電率を測定し、結果を表2に示す。

【0084】実施例7：コーティング液に添加する針状ITO粉末の量を $20 \text{ g}$ に変更した以外は、実施例6と同様にして、図2に示すような導電性フィルムを製造し、厚み、表面抵抗率および導電率を測定し、結果を表2に示す。

【0085】次に、作製した導電性フィルムを作用極として実施例6と同様の電解操作を電流密度 $0.17 \text{ mA/cm}^2$ で5分間行った。電解後の膜厚、表面抵抗率および導電率を測定し、結果を表2に示す。

【0086】実施例8：実施例6と同じ多孔質担体及びコーティング液を用いた。コーティング液の塗布方法をスプレー法に変えた以外は、実施例6と同様にして、図2に示す導電性フィルムを作製し、フィルム厚み、表面抵抗率および導電率を測定した。結果を表2に示す。

【0087】この導電性フィルムを、更に常圧200℃で1時間保持した。焼成後のフィルム厚み、表面抵抗率および導電率を測定し、結果を表2に示す。

【0088】実施例9；実施例8において、200℃で1時間焼成する代わりに、300℃で1時間保持した。

実施例 No.		6	7	8	9
多孔質担体	厚み (μm)	5	5	5	5
コーティング液 (100cm <sup>3</sup> )	針状 ITO 粉末 (g)	5	20	5	5
	ポリビニルピリジン (g)	3	3	3	3
	塗布方法	ガラス棒コト	ガラス棒コト	スプレー	スプレー
導電性フィルムの物性	厚み (μm)	23	35	28	28
	表面抵抗率 (Ω/□)	$1.4 \times 10^3$	$5.6 \times 10^2$	$1.2 \times 10^3$	$1.2 \times 10^3$
	導電率 (S/cm)	$3.1 \times 10^{-1}$	$5.1 \times 10^{-1}$	$2.9 \times 10^{-1}$	$2.9 \times 10^{-1}$
後処理		電解 $1.9 \text{mA/cm}^2 \times 5 \text{min}$	電解 $0.17 \text{mA/cm}^2 \times 5 \text{min}$	焼成 $200^\circ\text{C} \times 1 \text{hr}$	焼成 $300^\circ\text{C} \times 1 \text{hr}$
後処理後の物性	厚み (μm)	18	35	25	19
	表面抵抗率 (Ω/□)	$4.0 \times 10^2$	$3.7 \times 10^1$	$3.6 \times 10^1$	$2.8 \times 10^1$
	導電率 (S/cm)	$1.4 \times 10^0$	$7.6 \times 10^0$	$1.1 \times 10^1$	$1.8 \times 10^1$

【0090】実施例6～9のいずれも、後処理（電解、焼成）後には、フィルム厚みが減少し、表面抵抗率が減少（導電率が増加）していることがわかる。そして、焼成温度、焼成時間が長いほど、その効果は大きい（実施例8と実施例9の比較）。

【0091】〔第2の実施形態の導電性フィルムと乾燥温度との関係〕

実施例10～12；実施例6と同じコーティング液及び

焼成後のフィルム厚み、表面抵抗率および導電率を測定し、結果を表2に示す。

【0089】

【表2】

多孔質担体を用いた。

【0092】多孔質担体に、コーティング液をスプレー法により塗布した後、26℃（実施例10）、150℃（実施例11）、240℃（実施例12）で1時間真空乾燥した。得られた各導電性フィルムのフィルム厚み、表面抵抗率及び導電率を測定し、結果を表3に示す。

【0093】

【表3】

実施例 No.		10	11	12
多孔質担体	厚み (μm)	5	5	5
コーティング液 (100cm <sup>3</sup> )	針状 ITO 粉末 (g)	5	5	5
	ポリビニルピリジン (g)	3	3	3
乾燥温度 (℃)		26	150	240
導電性フィルムの物性	表面抵抗率 (Ω/□)	$1.9 \times 10^4$	$5.7 \times 10^3$	$2.3 \times 10^2$
	導電率 (S/cm)	$3.3 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-1}$	$3.1 \times 10^0$
	厚み (μm)	16	11	14

【0094】表3から、乾燥温度が高いほど表面抵抗率が低下することがわかる。

【0095】〔第2の実施形態の導電性フィルムとコーティング液の塗布方法〕

実施例13、14；アモルファスのフッ素樹脂溶液（フッ素樹脂を溶媒に溶解した溶液）100cm<sup>3</sup>に針状ITO粉末5gを加えて、コーティング液を調製した。

【0096】多孔質担体としては、実施例6と同じ多孔質担体（5μmのePTFE）を用いた。

【0097】多孔質担体に、上記コーティング液を、ガラス棒を用いて塗布（実施例13）、スプレー法により塗布（実施例14）し、150℃で真空乾燥して、図2に示すような導電性フィルムを作製した。作製した導電性フィルムの厚み、表面抵抗率及び導電率を測定し、結果を表4に示す。

【0098】

【表4】

実施例 No.		13	14
多孔質担体	ePTFEの厚み (μm)	5	5
コーティング液	針状 ITO 粉末 (g)	5	5
	アモルファスのフッ素樹脂溶液	100cm <sup>3</sup>	100cm <sup>3</sup>
塗布方法		ガラス棒コト	スプレー
乾燥温度 (℃)		150	150
導電性フィルムの物性	表面抵抗率 (Ω/□)	$1.8 \times 10^2$	$1.4 \times 10^2$
	導電率 (S/cm)	$1.8 \times 10^0$	$2.4 \times 10^0$
	厚み (μm)	30	30

【0099】塗布方法による表面抵抗率、導電率の差は、誤差範囲内であり、塗布方法による差は認められなかった。

【0100】比較例 1、2；導電性無機化合物の担体として、多孔質でない厚み  $55\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (比較例 1) 及び厚み  $50\mu\text{m}$  のポリプロピレンフィルム (比較例 2) を用いた。

【0101】針状ITO粉末  $5\text{g}$  及びポリビニルブチラール  $3\text{g}$  をエタノール  $100\text{cm}^3$  に添加して、コーティング液を調製した。

【0102】上記担体の表面に、調製したコーティング液をガラス棒を用いて塗布し、 $150^\circ\text{C}$  で乾燥した。作製されたフィルムの表面抵抗を測定しようとしたところ、いずれも抵抗が大きすぎて、測定できなかった。

【0103】比較例 3、4；コーティング液の塗布方法を、スプレー法に変えた以外は、比較例 1、2 と同様にして、導電性フィルムを作製した。PET フィルムを担体として作製した導電性フィルム (比較例 3) の厚みは  $69\mu\text{m}$  であり、表面抵抗値  $5.2 \times 10^3 \Omega/\square$  であった。PP フィルムを担体として作製した導電性フィルム (比較例 4) の厚みは  $62\mu\text{m}$  であり、表面抵抗値は  $7.4 \times 10^3 \Omega/\square$  であった。

【0104】スプレー法を採用することにより表面抵抗値を下げることはできるが、本発明実施例の導電性フィルムに比べて導電性は劣っていた。

【0105】

【発明の効果】本発明の透明な導電性フィルムは、従来の方法では得られなかった3次元的に広がる大きな厚み及び比表面積を有する導電層を有しており、しかも導電層を構成する導電性無機化合物が多孔質担体に安定に担持されているので、安定な導電性を得ることができる。しかも、本発明の製造方法によれば、高温の加熱処理を必須としないため、耐熱性が十分でない高分子フィルム

を基体とする導電性フィルムを作製できるので、従来のゾルゲル法や塗布熱分解法などの湿式法では製造できなかった、軽量で柔軟な透明の導電性フィルムを作製することができる。

【0106】さらに、本発明の導電性フィルムは、外部に連通している空孔を有しているので、機能性物質を空孔内に保持させることができ、これにより、導電性ととも、他の機能を付与した導電性フィルムを製造することができ、種々の用途に利用することができる。

#### 10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる第1の実施形態の導電性フィルムの構成を示す模式図である。

【図2】本発明にかかる第2の実施形態の導電性フィルムの構成を示す模式図である。

【図3】第1の実施形態の導電性フィルムを用いた支持体付き導電性フィルムの構成を示す模式図である。

【図4】第2の実施形態の導電性フィルムを用いた支持体付き導電性フィルムの構成を示す模式図である。

【図5】実施例1の導電性フィルムの顕微鏡写真である。

【図6】実施例2の導電性フィルムの顕微鏡写真である。

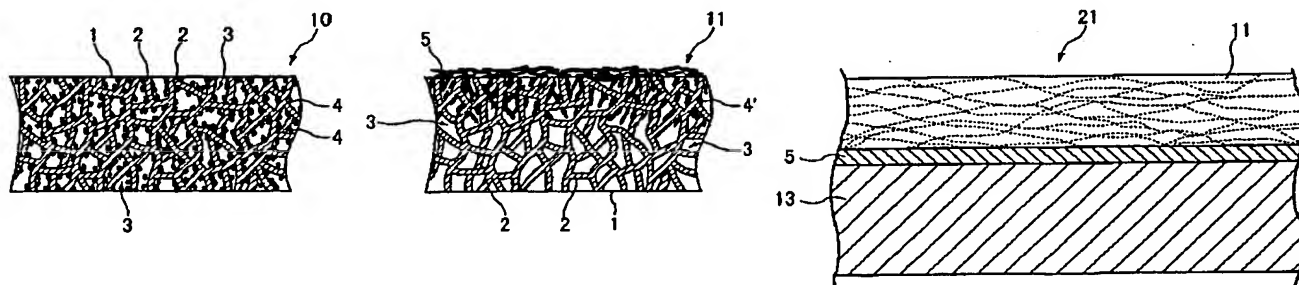
#### 【符号の説明】

- 1 多孔質担体
- 2 骨格
- 3 空孔
- 4, 4' 導電性無機化合物
- 5 第1緻密導電層
- 10, 11 導電性フィルム
- 12, 13 支持体
- 12a 基材
- 12b 第2緻密導電層

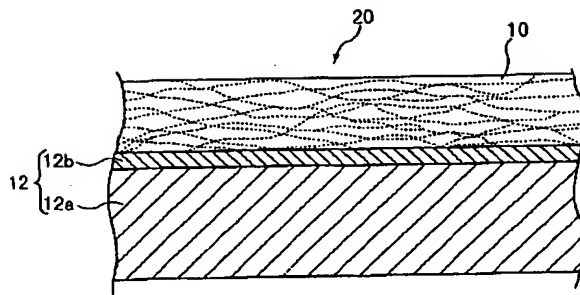
【図1】

【図2】

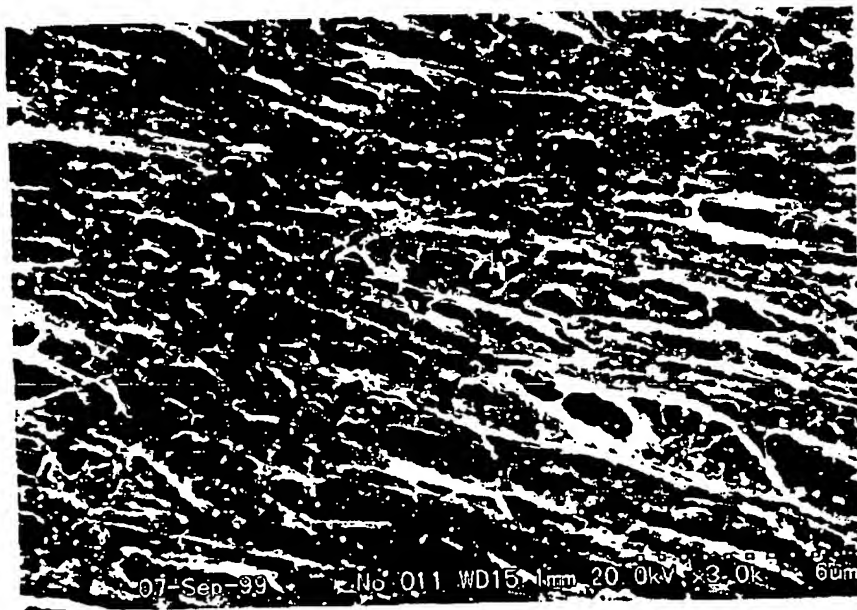
【図4】



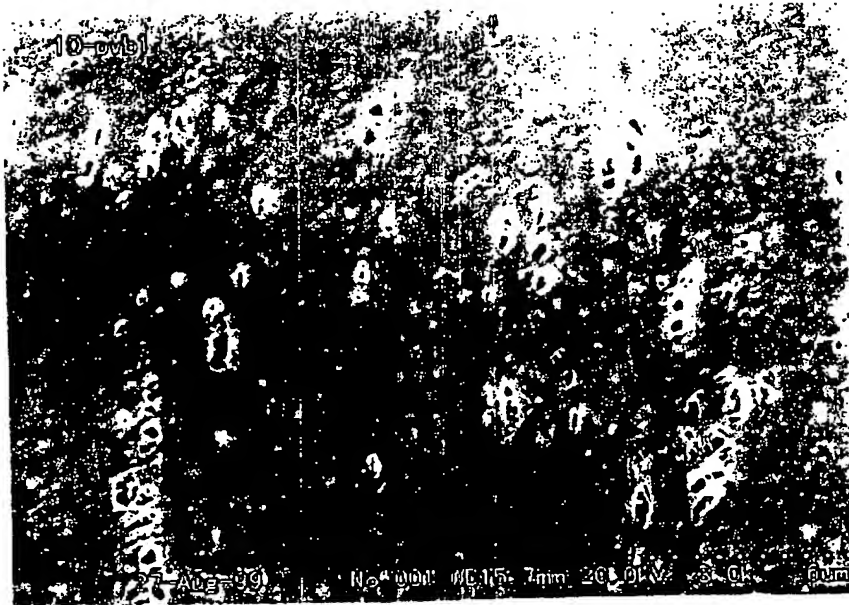
【図3】



【図5】



【図 6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-コ-ド (参考)
C 0 8 J 9/00	C E W	C 0 8 J 9/00	C E W A 5 G 3 2 3
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
H 0 1 B 13/00	5 0 3	H 0 1 B 13/00	5 0 3 B

(72)発明者 薬師寺 壮太郎  
 東京都世田谷区赤堤 1 丁目42番 5 号 ジャ  
 パンゴアテックス株式会社内

F ターム(参考) 4F006 AA02 AA12 AA15 AA18 AB19  
AB20 AB39 AB73 BA07 CA08  
DA01 DA04 EA02 EA05  
4F074 AA02 AA17 AA32 AA39 AC09  
AC16 AC21 AE04 AE06 AG08  
CA02 CC02X CC22X CE02  
CE47 CE59 DA02 DA03 DA13  
DA20 DA47 DA59  
4F100 AA00A AA00C AA25A AA25C  
AA28A AA28C AA29A AA29C  
AA33A AA33C AK01A AK04  
AK18A AK41 AK45 AS00A  
AT00B BA01 BA02 BA03  
BA07 BA10A BA10B BA44  
DC11A DJ06A EH462 EJ012  
EJ482 EJ862 GB41 JA20A  
JG01 JG01A JG01C JN01  
JN01A JN01B YY00A  
4J002 AB021 BB031 BC021 BD151  
DA116 DE096 DE106 FA046  
FA076 FD116 GQ00 GT00  
5G307 FA02 FB01 FC10  
5G323 BA02 BB01 BC01



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**